

3. E5793-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195822

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl. H01L 21/288
C25D 5/18
C25D 7/12

(21)Application number : 10-371318

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 25.12.1998

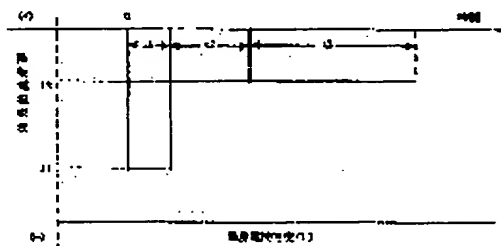
(72)Inventor : OKUBO RIICHI
SEKIGUCHI JIYUNNOSUKE

(54) METHOD TO APPLY COPPER PLATING TO SILICON WAFER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesion of a copper film to microscopic trenches and via holes by a method, wherein in a second stage, a current is interrupted, the thickness of the copper film deposited in the specified range in a first stage is chemically dissolved in a third stage, the current density of a cathod circuit is set lower than the circuit density in the first stage, and a current is made to flow to the copper film until the copper film reaches a prescribed thickness.

SOLUTION: In a second stage, a current is interrupted. This time t_2 is assumed to be the time equivalent to the time to take for chemically dissolving 5 to 80% of the thickness of a copper film deposited on the surface of a silicon wafer in a first stage. The copper film excessively deposited on the parts of the apertures of trenches and via holes in the first stage is preferentially dissolved. In a third stage, the current density of a cathode current I_2 to be applied a plating is set lower than the current density of that in the first stage, and the time t_3 is set to a time equivalent to the time it takes until the thickness of the copper film ultimately reaches a prescribed thickness. In this case, there is the possibility that the apertures are likely to be closed in the second stage, but when the circuit density of the cathode current I_2 is set at a current density higher than the circuit density of that in the first stage, the apertures are again closed due to current concentration and voids might remain. Accordingly, there is a need to set the current density here to be lower than the circuit density of the cathode current in the first stage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

(18) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-195822
(P2000-195822A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

発明の分野	
(51) Int. Cl. ⁷	F 1
H 01 L 21/288	H 01 L 21/288
C 25 D 5/18	C 25 D 5/18
7/12	7/12
	E 4 K 0 2 4
	4 M 1 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

特許番号		特許出願人	
(21) 出願番号	特願平10-371318	(71) 出願人	000221108
(22) 出願日	平成10年12月25日 (1998. 12. 25)	(72) 発明者	株式会社シャープエナジー 東京港区虎ノ門二丁目10番1号 大久保 利一 東京都北豊城市御川町白堀187番地4 株 式会社シャープエナジー通販工場内 関口 洋之輔 東京都北豊城市御川町白堀187番地4 株 式会社シャープエナジー通販工場内 (74) 代理人 100035298 伊藤士 小越 男 (外1名)

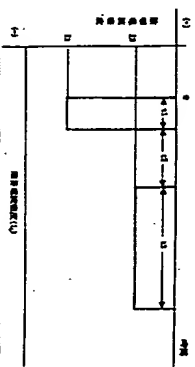
(54) 発明の名称 シリコンエハへの銅めっき方法

最終頁に続く

(57) 要約

【課題】 半導体配線材料として使用される銅を電気めっきにより形成するための方法に関し、特に緻密なトレンチやビア穴への銅の付回り性を向上させ、均一かつ安定しためっき密着を得る。

【解決手段】 銅シード層膜を付けたシリコンエハ上に電気銅めっきするに際し、めっき処理中に印加する電流と時間を調整し、めっきの中間段階でめっき電流を遮断して、折出した銅を一時的に化学的溶解する工程を有するシリコンエハへの銅めっき方法。



【特許請求の範囲】
【請求項1】 銅シード層膜を付けたシリコンエハ上に電気銅めっきする方法であって、めっき処理中に印加する電流と時間を、

a. 第1段階として、陰極電流が境界電流密度の3.0～1.00%で、その時間をウエハ上の最小の穴の径又は溝の幅の75%の厚さに相当する銅析出に要する時間未満とし、

b. 第2段階として、電流を遮断し、その時間を前記a. の段階で析出した銅の厚さの5～8.0%が化学的に溶解するのに相当する時間とし、

c. 第3段階として、陰極電流が前記a. の段階での電流密度以下であり、その時間を最終的に所定の銅膜厚に達するまでの時間通電する、前記3段階でめっきすることとを特徴とするシリコンエハへの銅めっき方法、

【請求項2】 めっき作業中にシリコンエハを連続的に回転させることを特徴とする請求項1記載のシリコンエハへの銅めっき方法、

【請求項3】 前記b. の段階で、シリコンエハに析出した銅を化学的に溶解する際に、該溶解速度を調整するために、銅よりも電気化学的に貴な金属をシリコンエハ上に接触させることを特徴とする請求項1又は2記載のシリコンエハへの銅めっき方法、

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体配線材料として使用される銅を電気銅めっきにより形成するための方法に関し、特に緻密なトレンチやビア穴への銅の付回り性を向上させ、均一かつ安定しためっきを施すことができるシリコンエハへの銅めっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体ウエハの加工においては、配線材料としてアルミニウムが用いられてきた。しかし、最近では配線の集積密度が高まっているために、前記アルミニウムよりも電気伝導度の高い銅に置き換えられ、倍りの遅延時間の増加を防ぐことが行われるようになった。銅をウエハ上に形成する方法として、CVD法、蒸着法、スパッタリング法などの乾式法の外に、本発明からの電気めっき法が使用されるようになってきた。電気銅めっきは、スパッタリング法などに比べ微細なトレンチやビア穴に対して付回り性は良好であるが、それでもアスペクト比が3を超えるものに対しては付回りが不十分となり、トレンチやビア穴にボイドが生ずる場合がある。

【0003】 電気銅めっきでは、めっき物であるシリコンエハの表面の電気伝導性を向上させるために、シード層と呼ばれる銅の薄膜を形成する必要がある。この膜厚は通常10～100nmである。この銅のシード層は現在スパッタリングで形成されているが、膜厚の均一性が悪く、特に微小なトレンチやビア穴内の膜厚や底

には非均一性が折出し、この膜厚を増加させようとすると微かな工夫が懸念されているが、なかなか難しく、一般に表面に対する穴底の銅の析出膜厚の比率は1.0%以下とされている。

【0004】 このようにシード層の膜厚が不均一であるため、強酸性の硫酸銅めっき液に浸漬した時に、膜厚の薄い部分の銅が化学的溶解により消失し、この銅が消失した部分には電気銅めっきが析出しない。そしてその部分にボイドとなるため電気銅めっきの付回りが不満足なものとなる。さらに、もう一つの問題は、電流分布の問題によりトレンチやビア穴の内部よりも口の部分の方が銅が析出し、そのため、連続的な銅析出を行なうと、内部が被覆されるよりもこれらの口の部分が閉じる方が早くなり、内部にボイドが形成されることである。以上を示すように、電気銅めっきにより半導体配線材料として使用される銅を析出させるためにいくつかの問題点があり、これらを克服しなければならぬという問題があった。

【0005】

【0006】
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、銅シード層膜を付けたシリコンエハ上に電気銅めっきする工程を基本的に見直し、電気銅めっきにおける微小なトレンチやビア穴への付回りを改善することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために本発明者は研究を行なった結果、電気めっきにおける電流と時間の設定を改善することにより、微小なトレンチやビア穴への付回りが効果的かつ再現性よくに達せられるとの知見を得た。本発明はこの知見に基づき、

1 銅シード層膜を付けたシリコンエハ上に電気銅めっきする方法であって、めっき処理中に印加する電流と時間を、

a. 第1段階として、陰極電流が境界電流密度の3.0～1.00%で、その時間をウエハ上の最小の穴の径又は溝の幅の75%の厚さに相当する銅析出に要する時間未満とし、

b. 第2段階として、電流を遮断し、その時間を前記a. の段階で析出した銅の厚さの5～8.0%が化学的に溶解するのに相当する時間とし、

c. 第3段階として、陰極電流が前記a. の段階での電流密度以下であり、その時間を最終的に所定の銅膜厚に達するまでの時間通電する、前記3段階でめっきすることとを特徴とするシリコンエハへの銅めっき方法

2 めっき作業中にシリコンエハを連続的に回転させることを特徴とする上記1記載のシリコンエハへの銅めっき方法

3 前記b. の段階で、シリコンエハに析出した銅を化学的に溶解する際に、該溶解速度を調整するために、銅よりも電気化学的に貴な金属をシリコンエハ上に接触させることを特徴とする上記1又は2記載のシリ

コンラエバーへの解めつき方法、を提示する。

[0007]

【発明の実施の形態】 本発明は、図1に示すように3段階の電流及び時間の設定変更を行なう。図1は本発明の電流及び時間における電流、時間設定の模式図であり、該図において縦軸は捨電流密度、横軸は時間である。図1の下方にある水平のラインは限界電流密度1₁を示す。第1段階では、捨電流密度1₁が限界電流密度1₁の3.0～10.0%で、その時間t₁をウエハー上の最小の穴又は溝の幅の75%の厚さの相当する銅析出に要する時間未満とする。これは電流密度が低い、すなわち銅の析出速度が低い場合には、銅の析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

[0008] 時間については、穴の底やその付近の部分において、析出した銅が電流を停止した時の化学溶解により消失しない程度の時間と相当する時間以上で、かつ銅析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

の接続に際しては一定時間経過後に又は断続的に行なうことができる。

[0010] 第3段階として、めつきを行なう捨電流密度1₁が第1段階の電流密度以下であり、その時間t₁は最終的に所定の銅膜厚に達するまでとする。これは第2段階において、銅析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

の接続に際しては一定時間経過後に又は断続的に行なうことができる。

[0010] 第3段階として、めつきを行なう捨電流密度1₁が第1段階の電流密度以下であり、その時間t₁は最終的に所定の銅膜厚に達するまでとする。これは第2段階において、銅析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

の接続に際しては一定時間経過後に又は断続的に行なうことができる。

[0010] 第3段階として、めつきを行なう捨電流密度1₁が第1段階の電流密度以下であり、その時間t₁は最終的に所定の銅膜厚に達するまでとする。これは第2段階において、銅析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

の接続に際しては一定時間経過後に又は断続的に行なうことができる。

[0010] 第3段階として、めつきを行なう捨電流密度1₁が第1段階の電流密度以下であり、その時間t₁は最終的に所定の銅膜厚に達するまでとする。これは第2段階において、銅析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

の接続に際しては一定時間経過後に又は断続的に行なうことができる。

[0010] 第3段階として、めつきを行なう捨電流密度1₁が第1段階の電流密度以下であり、その時間t₁は最終的に所定の銅膜厚に達するまでとする。これは第2段階において、銅析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

の接続に際しては一定時間経過後に又は断続的に行なうことができる。

[0010] 第3段階として、めつきを行なう捨電流密度1₁が第1段階の電流密度以下であり、その時間t₁は最終的に所定の銅膜厚に達するまでとする。これは第2段階において、銅析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

の接続に際しては一定時間経過後に又は断続的に行なうことができる。

[0010] 第3段階として、めつきを行なう捨電流密度1₁が第1段階の電流密度以下であり、その時間t₁は最終的に所定の銅膜厚に達するまでとする。これは第2段階において、銅析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

の接続に際しては一定時間経過後に又は断続的に行なうことができる。

[0010] 第3段階として、めつきを行なう捨電流密度1₁が第1段階の電流密度以下であり、その時間t₁は最終的に所定の銅膜厚に達するまでとする。これは第2段階において、銅析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

の接続に際しては一定時間経過後に又は断続的に行なうことができる。

[0010] 第3段階として、めつきを行なう捨電流密度1₁が第1段階の電流密度以下であり、その時間t₁は最終的に所定の銅膜厚に達するまでとする。これは第2段階において、銅析出速度が速く、その付近の部分で、銅が析出するよりも早くシード層の銅が化学溶解により消失してしまうことを避けるために、電流密度を十分高くし、急速なめつきを行なう必要があることによる。ただし、電流密度が限界電流密度1₁よりも高くなり過ぎた場合には、銅の析出が樹枝状となり、これは、銅析出速度が速く、急速なめつきを行なう必要はない。

層として銅を0.05μmスバックリングにより形成した。なお、銅の厚さは表面の粗い値である。使用した電気銅めっき液の組成は次の通りである。

硫酸銅：銅として8g/L
硫酸：180g/L
塩素：70ppm
添加剤(CC-1220：ジメチルエタジール)：1mL/L

【0019】このサンプルに対し、以下に示す条件で電気めっきを行なった。めっき条件は図1に示す因子の数値を変化させて実施した。液温は25°Cである。銅の析出速度は1A/dm²で1分当たり0.22μmである。また同じ液を使用して電気化学測定を行なった結果、この液の限界電流密度は回転数100rpm及び20rpmで、それぞれ3.0A/dm²及び4.2A/dm²であった。銅濃度の化学溶解速度は、回転数100rpm及び20rpmで、それぞれ0.01μm/分及び0.02μm/分と見積もられた。また回転数100rpmで銅表面に白金銅を接合させた場合の銅濃度の化学溶解速度は0.06μm/分と見積もられた。

【0020】これによる試験結果を表1に示す。表1に

No.	条件(1)					結果
	1	2	3	4	5	
1	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
2	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
3	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
4	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
5	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
6	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
7	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
8	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
9	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
10	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
11	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
12	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
13	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
14	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
15	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
16	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
17	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
18	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
19	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
20	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
21	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
22	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
23	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
24	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
25	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
26	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
27	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
28	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
29	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
30	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
31	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
32	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
33	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
34	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
35	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
36	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
37	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
38	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
39	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
40	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
41	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
42	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
43	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
44	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
45	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
46	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
47	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
48	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
49	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分
50	100	100	100	100	100	銅の析出速度は0.22μm/分

おいて、比較例1、12は電流密度が本発明の範囲を超えておりボイドが発生した。比較例2〜4は電流を遮断する第2段階の時間t₂が存在しない、すなわちトルンチ又はヒラ穴の口等に所出した銅を溶解する工程がなく、いずれもボイドが発生している。比較例5、10は第1段階におけるめっき時間が過剰でボイドが発生している。比較例6、9は第1段階における電流密度が不足でボイドが発生している。比較例7、8、11は電流を遮断する第2段階の時間t₂が過剰で、銅の濃度が消失し、ボイドが発生したものと考えられる。特に比較例8は穴内が全部ボイドとなっている。同様に比較例9は電流密度不足でありボイドが発生している。また、比較例13は貴金属となる白金をクエバーに接合させ銅の化学的溶解を促進させたものであるが、それが過剰なために穴内全てがボイドとなった。これらの比較例に対し、本発明の範囲にある実施例1〜7はいずれもボイドが形成されず、緻密なトルンチへの完全な埋め込みが達成でき、本発明の有効性が確認できた。

【0021】

20 [表1]

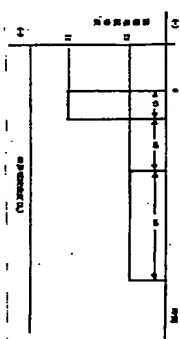
【図面の簡単な説明】

45 【図1】本発明の電気銅めっきにおける電流・時間設定の模式図である。

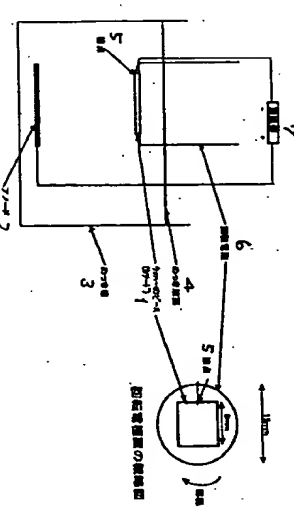
【符号の説明】

1 クエバー
2 ツノード

3 めっき槽
4 めっき液面
5 接点
6 回転電極
7 整流器



【図1】



【図2】

ツノードへのめっき
Fターム(参考) 4K024 M09 AM01 BA16 DB12 CA07
CA16 CB08 CA16
4M104 BD04 BD05 BB14 BB17 DD34
DD37 DD43 DD52 FF17 HH13

BEST AVAILABLE COPY